

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001083288 A

(43) Date of publication of application: 30.03.01

(51) Int. Cl. G21F 1/10
B65D 81/30
C08J 5/00
C08K 3/08
C08K 3/10
C08L 27/06
C08L 31/04
C08L101/00
G03C 3/00

(21) Application number: 11300065

(22) Date of filing: 14.09.99

(71) Applicant: HANSHIN GIJUTSU
KENKYUSHO:KK

(72) Inventor: YAMASHITA MICHIO
SAWADA RYOSAKU

(54) MEDICAL X-RAY SHIELD MATERIAL

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a harmless, light and practical X-ray shield material having similar X-ray shielding capability to lead, replaceable of lapping materials of X-ray film used for shielding medical X-ray and high polymer materials containing lead foil, lead powder or lead compound used for number seal and the like for discrimination.

SOLUTION: A medical X-ray shield material consists of composite of organic high polymer containing at least one of bismuth, bismuth compound, wolfram or wolfram compound as an X-ray shield material or composing 15 to 95% of one of barium compound, antimony compound, tin or tin compound. This composite material does not use such materials as lead currently used a plenty and being harmful to environment and provides a material X-ray shielding capability identical to lead.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 17:03:12 JST 04/26/2010

Dictionary: Last updated 03/12/2010 / Priority:

CLAIM + DETAILED DESCRIPTION

[Claim(s)]

[Claim 1] A composite material by which at least one sort in bismuth or a bismuth compound, tungsten, or a tungsten compound being included 15 to 95weight % as an X ray shielding material in a medical-application X-rays protecting material which consists of a charge of an organic high polymer material, and an X ray shielding material.

[Claim 2] In a medical-application X-rays protecting material which consists of a charge of an organic high polymer material, and an X ray shielding material, as an X ray shielding material, bismuth or a bismuth compound, A composite material by which at least one sort in at least one sort, a barium compound, an antimony compound, tin, or a tin compound in tungsten or a tungsten compound being included 20 in all to 95weight %.

[Claim 3] The composite material according to claim 1 or 2 whose charge of an organic high polymer material is vinylchloride resin or EVA resin.

[Claim 4] The composite material according to any one of claims 1 to 3 which is wrapping of a dental X-ray film.

[Claim 5] The composite material according to any one of claims 1 to 3 which is a number sheet for dental X-ray film discernment.

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the material which covers the X-rays which do not contain the lead used for the wrapping for the charge division X-ray dental films of package material of the X-ray film used in order to cover the X-rays used for medical application, the number seal for discernment, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a material which covers X-rays, the composite material which mainly contains lead has so far been used (JIS Z4806, Z4801). However, if lead is absorbed into a human body, it is harmful and needs special cautions for the handling and abandonment. That is, handling has the severe regulation by Ordinance on the Prevention of Lead Poisoning, and abandonment requires the disposal which intercepted the invasion to the external world as industrial waste specified as toxic. Therefore, use must be restricted to a use with a possibility of polluting environment by incineration, reclamation, etc., and the X ray protecting material which does not use lead is called for.

[0003] Although the X ray cover nature material which does not use lead is also proposed, If independent, [a barium compound, tin or a tin compound (JP,2-54934,B, publication of unexamined utility model application Heisei 1-96877) or an antimony compound (JP,3-185057,A)] As leaden substitution, an X ray shielding effect is insufficient, or the special compound for obtaining a transparent X ray shielding material is used (JP,4-329399,A).

[0004] Tungsten and being used as a charge of a radiation shielding material as a sintered compact, or using fibrous (JP,4-43997,A), processing it and considering it as cloth for harmful radiation shieldings, such as clothes and ultraviolet rays for hats, are also proposed (JP,8-

179090,A). Making it distribute uniformly and also using bismuth as an X ray shielding material as a transparent filter for X-ray diagnoses into a transparent plastic, is proposed (JP,55-57200,A). [0005] However, there was no practical material which covers the X-rays which do not contain lead as a material used for the package of the X-ray film generally used for medical application. Therefore, for example, the actual condition is that the resin sheet containing lead foil or a lead compound is used for a dental X-ray film. The X ray shielding material which contains lead powder and a lead compound also in the number seal for discernment is used.

[0006]

[Problem to be solved by the invention] This invention provides the composite material which has X ray cover nature equivalent to lead without using a human body and lead harmful to environment. That is, since lead is heavy, it is not only harmful, but it receives restrictions when using it. Since X ray cover nature is more nearly substantially [than lead] inferior in the case of a barium compound, an antimony compound, tin, or a tin compound, when using it by a sheet shaped, for securing required X ray cover nature, thickness became thick, and there was a problem with which practical use cannot be presented. Then, this invention responds to nonpoisonous and a lightweight and inexpensive practical X-rays shielding material being called for.

[0007]

[Means for solving problem] In order to solve the above-mentioned problem, this invention persons found out that bismuth and a bismuth compound had X ray cover nature more than lead and a lead compound, as a result of looking for the various substances which have X ray cover nature by a substance like lead which is not harmful. It found out that tungsten and a tungsten compound also had X ray cover nature equivalent to lead and a lead compound. The X ray cover nature of a barium compound, an antimony compound, tin, or a tin compound found out that efficient X ray cover nature was obtained by compounding with bismuth and the bismuth compound of what is substantially inferior compared with lead and a lead compound, or tungsten and a tungsten compound, and blending.

[0008] Although X ray cover nature is generally considered that a substance with large density or a substance with a large atomic number is large, when it uses for X ray protective clothing etc., the increase of weight is not preferred in respect of handling or wear nature. It finds out that this invention becomes more efficient when the X ray cover nature by an independent substance compounds, and makes that realization of the economical X ray protecting material which replaces lead and a lead compound by this is possible.

[0009] That is, this invention is a medical-application X-rays shielding material by which 15 to 95 weight % (% shows weight % below) being included for at least one sort among large bismuth and bismuth compound of X ray cover nature, tungsten, and a tungsten compound. At least one sort in inexpensive and resource-rich barium compounds, an antimony compound, tin, or a tin compound is compounded, 20 to 95% is blended in total, and the practical lead substitution X-rays shielding material kneading with a polymer material is provided. Especially when compounding at least one sort in a barium compound, an antimony compound, tin, or a tin compound, a weight saving and economical efficiency can be realized more simultaneously.

[0010] This invention is explained in full detail below. Bismuth oxide, a bismuth nitrate, etc. are used as the metal bismuth powder and the bismuth compound which are created with pulverizing method or an atomizing method as bismuth in this invention. As tungsten and a tungsten compound, an inorganic compound with metal tungsten powder, tungstic oxide powder, tungsten-carbide powder, and other tungsten is used. In a tungsten series, tungstic oxide and APT (ammonium paratungstate) which are the raw materials of metal tungsten powder can obtain easily as impalpable powder of 20 micrometers or less, since the reducing process is unnecessary, it is inexpensive, and as compound combination to a polymer material, it is desirable. As a barium compound, barium sulfate, barium chloride, barium hydroxide, barium titanate, etc. can be used, and metal tin powder, tin, tin, etc. are used as antimonous oxide, antimony tetroxide, tin, or a tin compound as an antimony compound. a particle size with such detailed X ray shielding material -- with a metal powder, it is preferably used as detailed powder with an average particle size of 20micro or less except 100 meshes or a particle size more

detailed than 300 meshes, and a metal powder.

[0011]The addition to the rubber and resin of such X ray shielding material is determined by the thickness of the product which uses the X ray cover nature needed and the protecting material permitted, cost, etc. and the performance of the X ray shielding material to be used. When the same weight ratio addition is carried out with lead, a bismuth system and a tungsten series have about 1.1 times and about 0.9 time as many X ray cover nature to lead, respectively, and the content of the same weight can be mostly substituted for them with lead. however -- in order to fabricate to tabular or film state as a composite material with rubber or resin, at not less than 95%, shaping is difficult, and at 15% or less, X ray cover nature is not obtained enough -- 15 to 95% of addition -- 30 to 70% of addition is desirably good. A barium system, an antimony system, and a tin system have restrictions also at an expensive price and in resources as compared with the lead system of a bismuth system or a tungsten series, Since the problem that specific gravity is also large is covered, compound addition is carried out, 20 to 95% of addition is difficult to fabricate at not less than 95% like the above, and it is because X ray cover nature is not enough obtained at 20% or less.

[0012]In the X-ray film for dentistry intraoral radiography, thickness is determined as 2 mm or less by the international standard (ISO3665), and if the thickness (0.2-0.5 mm) of a film is taken into consideration, the thickness which can be used for X ray cover will be preferably restrained by 1.0 mm or less 1.5 mm or less. Since X ray shielding power has the restrictions of 0.05 mm or more by a lead equivalent, it is desirable for the thickness of the sheet in 0.05 mm of lead equivalents to be preferred 1.5 mm or less, and for the thickness as wrapping blended with resin and X ray shielding material to be also 1.0 mm or less.

[0013]The polymer materials used in this invention are rubber and resin. As rubber, any of crude rubber and a synthetic rubber may be sufficient, and sulfur, carbon black, an antiaging agent, etc. can be added as an additive. As resin, thermosetting resin, such as thermoplastics, such as vinyl chloride, polyamide resin, polyolefin resin, ABS plastics, and EVA resin, an epoxy resin, and phenol resin, is used. As wrapping of the limited use, for example, a dental X-ray film, elasticity vinylchloride resin, EVA resin, and polyolefin resin can be used. As an additive to resin, the initial-complement addition of colorant, such as lubricant, such as a coupling agent and metallic soap, and carbon black, a spray for preventing static electricity, a plasticizer, stabilizer, the paints, etc. can be carried out in addition to the above-mentioned X ray shielding material.

[0014]In order to knead above X ray shielding material and various kinds of additives with rubber and resin and to obtain a uniform composite material, it is good to use the compound beforehand kneaded to operating concentration or the concentration beyond it at the time of the last kneading. Blend the above materials and it mixes at homogeneity to manufacture the composite material of this invention, After creating a compound using kneading machines, such as a kneader and a Banbury mixer, and carrying out a particle size regulation to a predetermined particle size, it can be used for final shape by the extrusion machine, the injection molding machine, the press, a calendering roll, printing, paint, or other means, carrying out.

[0015]As for this invention, it is preferred it not only not to use lead, but not to use the substance suspected to have an endocrine disruption operation as environmental hormone as an X ray shielding material for the material used for a composite material as well as lead. For example, although a plasticizer usually like di-2-ethylhexyl phthalate (DOP) or di(2-ethylhexyl) adipate (DOA) is used in combination to vinyl chloride, it appears in the list of substances suspected that all have an endocrine disruption operation (Environment Protection Agency 1998). It is preferred to use what does not appear in the above-mentioned list like a polyester system and a fatty-acid-ester system as a plasticizer of vinyl chloride in this invention. Since vinyl chloride also has a possibility of generating a harmful chlorine compound like dioxin depending on the conditions of incineration, it is preferred to use the resin which does not contain chlorine like EVA resin or olefine resin.

[0016]Since it uses that it is also temporary for the inside of the body in the use of this invention in the case of the number seal used for the wrapping for dentistry intraoral radiography X-ray films, or them, putting into it, the above-mentioned safety is important.

[0017]

[Effect of the Invention] The composite material of this invention provides the material which has X ray **** equivalent to lead without using substances, such as lead made harmful to use, now the environment which is, for a large quantity now. The safe composite material which can be used practical became realizable, without having been used for medical application by this invention and using lead and a lead compound with the film packaging material for X ray cover, a number seal, etc. by it.

[0018] An embodiment explains this invention in more detail below.

[Work example 1]

Vinylchloride resin 32% polyester plasticizer After mixing and kneading enough the material of the 10% stearic acid system plasticizer 5% carbon black (colorant) 2% barium stearate (stabilizer) 1% bismuth oxide (X ray shielding agent) 50% above, the 4-mm-thick sheet was created. D sensitivity film on which the X-rays which penetrated the sample sheet using the X-ray generator made from morning-sun Roentgen rays (rating of 90 kV, 20 mA) are specified by ISO3665 is made to expose evaluation of X ray cover nature, The lead equivalent was measured by comparing with the case where lead foil (0.07-mm thickness) is penetrated (refer to JISZ4501).

[0019] X line each shielding material was evaluated from 0.05 mm or more of lead equivalents and the restrictions with a whole thickness of 2 mm or less corresponding to the dental X-ray film specified by ISO3665. The light shielding measured with the densimeter the degree of the sensitization after neglecting the above-mentioned D sensitivity film sealed to the sample sheet for one month by a SEIKO X-RAY ACCESSORY shear dregs ten to the 10-cm top of 20W fluorescent lamp, and a bright place by the window.

[0020] Measurement results, such as thickness, ISO3665 thickness evaluation, a light shielding, specific gravity, and environment assessment, are shown in Table 1 by a lead equivalent and 0.05mmPb. Since thickness had restriction when ISO3665 thickness evaluation was used as a dental X-ray film, the thickness of 0.05mmPb estimated x and 1.0-1.5 mm as O, and it estimated 1.0 mm or less for not less than 1.5 mm as O. Environment assessment made x what is supposed that environment is polluted by legal regulation etc., and made O what does not have O and a restriction value in a thing with a restriction value.

[0021]

[Embodiments 2-5] **[Comparative examples 1-3] The result obtained by carrying out like Embodiment 1 is shown in Table 1 except having changed into bismuth oxide as an X ray shielding material in Embodiment 1, and having used other substances.

[0022]

[Table 1]

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
X線遮蔽物質名 (wt%)	Bi_2O_3 50	金属 Bi 粉 →	W粉 →	WC粉 →	WO_3 粉 →	Pb+PbO →	La_2O_3 →	BaSO_4 →
鉛当量(0.4mm) シート換算 Pb 量	0.036	0.037	0.029	0.026	0.021	0.033	0.013	0.011
0.05mmPb 相当 シート厚さ(mm)	0.56	0.54	0.69	0.77	0.95	0.61	1.54	1.82
歯科用としての 厚さ評価	◎	◎	◎	◎	○	◎	×	×
透光性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比重	2.05	2.05	2.19	2.00	1.90	2.03	1.80	1.80
環境評価	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎

[0023]

[Embodiments 6-13] The result obtained by carrying out like Embodiment 1 is shown in Table 2 except compounding and using an X ray shielding material.

[0024]

[Table 2]

項目	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
X線遮蔽物質名 (wt%)	W粉 37	W粉 27	Bi ₂ O ₃ 35	Bi ₂ O ₃ 23	Bi ₂ O ₃ 15	Bi ₂ O ₃ 30	Bi ₂ O ₃ 20	Bi ₂ O ₃ 15
	BaSO ₄ 13	BaSO ₄ 23	BaSO ₄ 15	BaSO ₄ 27	BaSO ₄ 35	Sb ₂ O ₃ 15	Sb ₂ O ₃ 25	Sb ₂ O ₃ 35
鉛当量(0.4mm)シート換算 Pb 量	0.024	0.020	0.030	0.024	0.018	0.033	0.030	0.027
0.05mmPb 相当厚さ(mm)	0.83	1.00	0.67	0.83	1.11	0.61	0.67	0.74
歯科用としての厚さ評価	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
遮光性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比重	2.22	2.10	1.95	1.92	1.89	1.91	1.88	1.87
環境評価	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○

[0025]

[Embodiments 14-18] **[Comparative examples 4-6] After mixing enough various kinds of X ray shielding material shown in epoxy resin powder and Table 3, fabricated by press pressure 5 ton/m² in the shape of phi20x3, it was made to harden for 30 minutes at 200 **, and the lead equivalent was measured by the same method as Embodiment 1. When a combination presentation was not filled with an embodiment and a comparative example to 100%, talc was added as an inorganic additive which does not almost have an X ray shielding effect.

[0026]

[Table 3]

項目	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例4	比較例5	比較例6
(配合組成)	(wt%)							
エポキシ樹脂	5	10	5	6	10	10	10	10
金属 Bi 粉	0	5	0	5	0	11	0	0
Bi ₂ O ₃	12	0	10	0	16	0	0	0
W 粉	0	10	0	0	0	0	14	0
Sb ₂ O ₃	0	0	65	0	0	0	0	0
Sn 粉	0	0	0	55	0	0	0	21
BaSO ₄	83	75	20	34	0	0	0	0
タルク	0	0	0	0	74	79	76	69
鉛当量(mm) (0.4mm 換算)	0.048	0.050	0.076	0.098	0.015	0.012	0.011	0.013
0.05mmPb 相当シート厚さ(mm)	0.42	0.40	0.26	0.20	1.31	1.69	1.87	1.57

[0027]As shown in Table 1 - 3, when the sheet of 0.05mmPb is created by combination of Embodiments 1-18, all can be created within 1.5 mm and are practical ranges. In Embodiments 6-13 which carried out compound combination, compared with independent combination of bismuth or tungsten, specific gravity is small, and the weight saving is carried out. When the sheet of 0.05mmPb is created by combination of a comparative example to it, it is set to not less than 1.5 mm except for the case where lead of the comparative example 1 is blended, and is not practical.

[0028]

[Work example 19]10% of vinylchloride resin, 9% of a fatty acid system plasticizer, 1% of stearic acid system stabilizer, and 80% of tungsten powder were mixed enough, it was considered as paste state, and the number was formed for the numbers from 1 to 100 on the sheet by printing, heating, and cooling at the sheet of vinylchloride resin. The same method shown in Embodiment 1 estimated X ray cover nature. As a result, in the case of 0.20 mm of number thickness, the same clear number image as the case where lead powder is used was acquired.

[0029]

[Work example 20]Ethyl acetate was enough mixed as a solvent and it was considered as paste state, and it printed, heat cure of 20% of an acrylic resin and 80% of the bismuth oxide was carried out to the polyethylene-terephthalate-resin sheet, and the 0.2-mm-thick number sheet was created. The same evaluation as Embodiment 19 was performed. The same clear number

image as the case where lead powder is used was acquired.

[0030] It enumerates about the desirable embodiment of this invention below. However, this invention is not limited to these.

(1) A composite material by which at least one sort being included 15% - 95% among bismuth or a bismuth compound, tungsten, or a tungsten compound.

(2) A composite material by which at least one sort in bismuth or a bismuth compound, tungsten, or a tungsten compound being included in vinylchloride resin, EVA resin, and olefine resin 15% - 95%.

(3) The composite material characterized [that compound 10 to 90% and at least one sort in a barium compound, an antimony compound tin, or a tin compound is included 5 to 95%, and] by at least one sort in bismuth or a bismuth compound, tungsten, or a tungsten compound.

Among bismuth or a bismuth compound, tungsten, or a tungsten compound, (4) At least one sort and a barium compound, A composite material by which totaling at least one sort in an antimony compound, tin, or a tin compound, and compounding with vinylchloride resin, EVA resin, and olefine resin, and 20% - 95% being included.

The plasticizer contained in vinylchloride resin in the above (2) and (4) (5) A polyester system, Dental X-ray film wrapping used in order to cover the X-rays of the medical application which uses the composite material of the composite material (6) above (1) being a fatty-acid-ester system and phthalic acid diisononyl ester (DINP), (2), (3), or (4).

(7) The number seal for discernment used in order to identify the protecting material used in order to cover the X-rays of the medical application which uses the composite material of the above (1), (2), (3), or (4).

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-83288
(P2001-83288A)

(43) 公開日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード [*] (参考)
G 2 1 F 1/10		G 2 1 F 1/10	3 E 0 6 7
B 6 5 D 81/30		B 6 5 D 81/30	D 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00		C 0 8 J 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/08		C 0 8 K 3/08	
	3/10	3/10	
審査請求 未請求 請求項の数 5 書面 (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-300065

(22) 出願日 平成11年9月14日 (1999.9.14)

(71) 出願人 000143905

株式会社阪神技術研究所
兵庫県西宮市久保町4番18号

(72) 発明者 山下 三千雄

京都府乙訓郡大山崎町円明寺横林10

(72) 発明者 澤田 良作

兵庫県西宮市獅子ヶ口町16-39

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 医療用 X 線遮蔽材料

(57) 【要約】

【目的】 医療用の X 線を遮蔽するために用いられる X 線フィルムの包装用材料、識別用ナンバーシール等を使用される鉛箔や鉛粉、鉛化合物を含有する高分子材料に代わって鉛と同等の X 線遮蔽性を有し、無毒、軽量で実用的な X 線遮蔽材料を提供することを目的とする。

【構成】 X 線遮蔽材としてビスマス又はビスマス化合物、タングステン又はタングステン化合物のうち少なくとも 1 種、またはこれらの 1 種とバリウム化合物、アンチモン化合物、錫または錫化合物のうち少なくとも 1 種を複合して 15～95% 含むことを特徴とする有機高分子との複合材料よりなる医療用 X 線遮蔽材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】有機高分子材料とX線遮蔽材からなる医療用X線防護材料においてX線遮蔽材としてビスマス又はビスマス化合物、タングステン又はタングステン化合物のうち少なくとも1種を15～95重量%含むことを特徴とする複合材料。

【請求項2】有機高分子材料とX線遮蔽材からなる医療用X線防護材料においてX線遮蔽材としてビスマス又はビスマス化合物、タングステン又はタングステン化合物のうち少なくとも1種とバリウム化合物、アンチモン化合物、錫又は錫化合物のうち少なくとも1種を合わせて20～95重量%含むことを特徴とする複合材料。

【請求項3】有機高分子材料が塩化ビニール樹脂若しくはEVA樹脂である請求項1又は請求項2に記載の複合材料。

【請求項4】歯科用X線フィルムの包装材料である請求項1～請求項3のいずれかに記載の複合材料。

【請求項5】歯科用X線フィルム識別用ナンバーシートである請求項1～請求項3のいずれかに記載の複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は医療用に使用されるX線を遮蔽するために用いられるX線フィルムの包装材料とりわけ歯科X線フィルム用包装材料、識別用ナンバーシート等に使用される鉛を含まないX線を遮蔽する材料に関する。

【0002】

【従来の技術】X線を遮蔽する材料としてはこれまで主として鉛を含む複合材料が使用されてきた(JIS Z 4806、Z 4801)。しかし鉛は人体に吸収されると有害であり、その取扱いや廃棄には特別の注意が必要である。すなわち取扱いには鉛中毒予防規則による厳しい規制があり、廃棄には特定有害産業廃棄物として外界への侵出を遮断した処分が必要である。したがって焼却や埋立て等によって環境を汚染する恐れのある用途には使用が制限されねばならず、鉛を使用しないX線防護材料が求められている。

【0003】鉛を使用しないX線遮蔽性材料も提案されているが、バリウム化合物、錫又は錫化合物(特公平2-54934、実開平1-96877)やアンチモン化合物(特開平3-185057)では単独では、鉛の代替としてX線遮蔽効果が不十分であったり、透明なX線遮蔽材を得るための特殊な化合物を使用(特開平4-329399)したりしている。

【0004】タングステンも焼結体として放射線遮蔽材料として使用されたり、(特開平4-43997)繊維状にして加工して衣服や帽子用の紫外線等の有害放射線遮蔽用布地とすることも提案されている(特開平8-179090)。またビスマスも透明プラスチック中に均

一に分散させてX線診断用の透明フィルターとしてX線遮蔽材料とすることが提案されている(特開昭55-57200)。

【0005】しかし医療用に一般に使用されるX線フィルムの包装用に使用される材料として鉛を含まないX線を遮蔽する実用的材料はなかった。したがって例えば歯科用X線フィルムには鉛箔や鉛化合物を含有する樹脂シートが使用されているのが現状である。また識別用ナンバーシートにも鉛粉や鉛化合物を含むX線遮蔽材料が使用されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は人体及び環境に有害な鉛を使用しないで鉛と同等のX線遮蔽性のある複合材料を提供するものである。すなわち鉛は有害であるばかりでなく、重いために使用に際して制約を受ける。またバリウム化合物、アンチモン化合物、錫又は錫化合物等の場合、X線遮蔽性が鉛より大幅に劣るためにシート状で使用する場合必要なX線遮蔽性を確保するには厚みが厚くなって実用に供しえない問題があった。そこで本発明は無毒、軽量、安価な実用的X線遮蔽材料が求められていることに対応するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の問題を解決するために本発明者等は鉛のような有害でない物質でX線遮蔽性のある各種物質を探索した結果、ビスマス及びビスマス化合物が鉛及び鉛化合物以上にX線遮蔽性があることを見出した。またタングステン及びタングステン化合物も鉛及び鉛化合物と同等のX線遮蔽性があることを見出した。またバリウム化合物、アンチモン化合物、錫又は錫化合物のX線遮蔽性は鉛及び鉛化合物に比べて大幅に劣るもののビスマス及びビスマス化合物やタングステン及びタングステン化合物と複合して配合することによって効率的なX線遮蔽性が得られることを見出した。

【0008】X線遮蔽性は一般的に密度の大きい物質、あるいは原子番号の大きい物質が大きいと考えられているが、X線防護衣等に用いた場合、重量増は取り扱いや着用性の点で好ましくない。本発明は単独の物質によるX線遮蔽性が複合することによってより効率的になることを見出し、これによって鉛及び鉛化合物に代わる経済的なX線防護材料を実現可能としたものである。

【0009】すなわち本発明はX線遮蔽性の大きいビスマス及びビスマス化合物、タングステン及びタングステン化合物のうち少なくとも1種を15～95重量%(以下%は重量%を示す)を含むことを特徴とする医療用X線遮蔽材料である。また安価で資源の豊富なバリウム化合物、アンチモン化合物、錫又は錫化合物のうち少なくとも1種を複合して合計で20～95%を配合し、高分子材料と混練することを特徴とする実用的な鉛代替X線遮蔽材料を提供するものである。特にバリウム化合物、アンチモン化合物、錫又は錫化合物のうち少なくとも1

種を複合する場合は、より軽量化と経済性を同時に実現出来る。

【0010】以下に本発明について詳述する。本発明においてビスマスとしては粉碎法やアトマイズ法で作成される金属ビスマス粉、ビスマス化合物としては酸化ビスマス、硝酸ビスマス等が使用される。タングステン及びタングステン化合物としては金属タングステン粉、酸化タングステン粉、タングステンカーバイド粉、その他タングステンとの無機化合物が使用される。タングステン系では金属タングステン粉の原料である酸化タングステンやAPT（パラタングステン酸アンモニウム）が20 μ m以下の微粉末として容易に入手出来、還元工程が不要なため安価であり、高分子材料との複合配合としては好ましい。またバリウム化合物としては硫酸バリウム、塩化バリウム、水酸化バリウム、チタン酸バリウム等が使用でき、アンチモン化合物としては三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、錫または錫化合物としては金属錫粉、酸化第一錫、酸化第二錫等が使用される。これらのX線遮蔽物質は微細な粒度好ましくは金属粉では100メッシュ又は300メッシュより微細な粒度、金属粉以外では平均粒度20 μ m以下の微細な粉末として使用される。

【0011】このようなX線遮蔽物質のゴムや樹脂への添加量は必要とされるX線遮蔽性、許容される防護材料を使用する製品の厚さ、コスト等と使用するX線遮蔽物質の性能によって決定される。ビスマス系及びタングステン系は鉛と同一重量比添加された場合、鉛に対してそれぞれ約1.1倍、約0.9倍のX線遮蔽性があり、鉛とほぼ同一重量の含有量で代替可能である。しかしゴムや樹脂との複合材料として板状やフィルム状に成形するためには95%以上では成形困難であり、15%以下ではX線遮蔽性が十分得られず、15~95%の添加、望ましくは30~70%の添加量が良い。バリウム系、アンチモン系、錫系はビスマス系やタングステン系の鉛系に比較して高価で資源的にも制約があり、比重も大きいという問題点をカバーするために複合添加するものであり、20~95%の添加は上記と同様95%以上では成形困難であり、20%以下ではX線遮蔽性が十分得られないためである。

【0012】歯科口内法用X線フィルムでは国際規格（ISO3665）で厚みが2mm以下と定められており、フィルムの厚み（0.2~0.5mm）を考慮するとX線遮蔽に使用出来る厚みは1.5mm以下、好ましくは1.0mm以下に制約される。またX線遮蔽能力は鉛当量で0.05mm以上という制約があるので樹脂とX線遮蔽物質と配合した包装材料としての厚みも鉛当量0.05mmでのシートの厚みが1.5mm以下好ましくは1.0mm以下であることが望ましい。

【0013】本発明において使用される高分子材料とはゴムや樹脂である。ゴムとしては天然ゴム、合成ゴムの

いずれでもよく、添加物として硫黄、カーボンブラック、老化防止剤等が添加できる。また樹脂としては塩化ビニール、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ABS樹脂、EVA樹脂等の熱可塑性樹脂やエポキシ樹脂やフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂が使用される。限定された用途例えば歯科用X線フィルムの包装材料としては軟質塩化ビニール樹脂、EVA樹脂、ポリオレフィン樹脂が使用できる。樹脂に対する添加物としては上記のX線遮蔽物質以外にカップリング剤、金属石鹸等の滑剤、カーボンブラック等の着色剤、帯電防止剤、可塑剤、安定剤、顔料等が必要量添加できる。

【0014】上記のようなX線遮蔽物質や各種の添加物をゴムや樹脂と混練し、均一な複合材料を得るためにはあらかじめ使用濃度かそれ以上の濃度に混練したコンパウンドを最終混練時に使用するとよい。本発明の複合材料を製造するには上記のような材料を配合、均一に混合し、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練機を用いてコンパウンドを作成し、所定の粒度に整粒した後、押出機、射出成形機、プレス、カレンダーロール、印刷、塗装等の手段により、最終的な形状にして使用できる。

【0015】本発明はX線遮蔽材料として鉛を使用しないだけでなく、複合材料に使用される材料にも鉛と同様に環境ホルモンとして内分泌攪乱作用を有すると疑われる物質を使用しないことが好ましい。例えば塩化ビニールとの配合では通常フタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DOP）やアジピン酸ジ-2-エチルヘキシル（DOA）のような可塑剤が使用されるが、いずれも内分泌攪乱作用を有すると疑われる物質のリスト（環境庁1998）に載っている。本発明では塩化ビニールの可塑剤としてポリエステル系、脂肪酸エステル系のような上記リストに載っていないものを使用するのが好ましい。また塩化ビニールも焼却の条件によってはダイオキシンのような有害な塩素化合物を発生する恐れがあるので、EVA樹脂やオレフィン樹脂のような塩素を含まない樹脂を使用するのが好ましい。

【0016】本発明の用途の中で歯科口内法X線フィルム用包装材料やそれらに使用されるナンバーシールの場合、体内に一時的にでも入れて使用するの以上記の安全性は重要である。

【0017】

【発明の効果】本発明の複合材料は現在大量に使用されている環境に有害とされる鉛等の物質を使用しないで鉛と同等のX線遮蔽性のある材料を提供するものである。本発明によって医療用に使用されX線遮蔽用のフィルム包装材料、ナンバーシール等で鉛及び鉛化合物を使用することなく、実用的に使用出来る安全な複合材料が実現可能となった。

【0018】以下実施例により本発明を更に詳しく説明する。

【実施例1】

塩化ビニール樹脂	32%
ポリエステル系可塑剤	10%
ステアリン酸系可塑剤	5%
カーボンブラック (着色剤)	2%
ステアリン酸バリウム (安定剤)	1%
酸化ビスマス (X線遮蔽剤)	50%

上記の材料を十分混合、混練した後、4mmの厚さのシートを作成した。X線遮蔽性の評価は朝日レントゲン製X線発生装置 (定格90KV, 20mA) を用いサンプルシートを透過したX線をISO3665で規定されているD感度フィルムに感光させ、鉛箔 (0.07mm厚さ) を透過した場合と比較することによって鉛当量を測定した (JISZ4501参照)。

【0019】ISO3665で規定されている歯科用X線フィルムに対応した鉛当量0.05mm以上と全体厚さ2mm以下の制約より、各X線遮蔽物質を評価した。また遮光性はサンプルシートに密封した上記D感度フィルムをSEIKO X-RAY ACCESSORYシャーカステンにより20W蛍光灯の10cm上及び明るい

窓際に1ヶ月放置した後の感光の度合いを濃度計で測定した。

【0020】表1に鉛当量、0.05mmPb相当厚さ、ISO3665厚さ評価、遮光性、比重、環境評価等の測定結果を示す。ISO3665厚さ評価は歯科用X線フィルムとして使用する場合厚さに制限があることから0.05mmPb相当の厚さが1.5mm以上を×、1.0~1.5mmを○、1.0mm以下を◎と評価した。また環境評価は法律の規制等により環境を汚染するとされているものを×とし、規制値のあるものを○、規制値のないものを◎とした。

【0021】

【実施例2~5】、

【比較例1~3】実施例1においてX線遮蔽材として酸化ビスマスに変えて他の物質を使用した以外は実施例1と同様に実施して得られた結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
X線遮蔽物質名 (wt%)	Bi ₂ O ₃ 50	金属 Bi 粉 →	W粉 →	WC粉 →	WO ₃ 粉 →	Pb+PbO →	La ₂ O ₃ →	BaSO ₄ →
鉛当量 (0.4mm) シート換算 Pb 量	0.036	0.037	0.029	0.026	0.021	0.033	0.013	0.011
0.06mmPb 相当シート厚さ (mm)	0.56	0.54	0.69	0.77	0.95	0.81	1.54	1.82
歯科用としての厚さ評価	◎	◎	◎	◎	○	◎	×	×
遮光性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比重	2.05	2.05	2.19	2.00	1.90	2.03	1.80	1.80
環境評価	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎

【0023】

【実施例6~13】X線遮蔽材を複合して使用する以外は実施例1と同様に実施して得られた結果を表2に示す。

す。

【0024】

【表2】

項目	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
X線遮蔽物質名 (wt%)	W粉 37	W粉 27	Bi ₂ O ₃ 35	Bi ₂ O ₃ 23	Bi ₂ O ₃ 15	Bi ₂ O ₃ 30	Bi ₂ O ₃ 20	Bi ₂ O ₃ 15
	BaSO ₄ 13	BaSO ₄ 23	BaSO ₄ 15	BaSO ₄ 27	BaSO ₄ 35	Sb ₂ O ₃ 15	Sb ₂ O ₃ 25	Sb ₂ O ₃ 35
鉛当量 (0.4mm) シート換算 Pb 量	0.024	0.020	0.030	0.024	0.018	0.033	0.030	0.027
0.05mmPb 相当シート厚さ (mm)	0.83	1.00	0.67	0.83	1.11	0.61	0.67	0.74
歯科用としての厚さ評価	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
遮光性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比重	2.22	2.10	1.95	1.92	1.89	1.91	1.88	1.87
環境評価	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○

【0025】

【実施例14~18】、

【比較例4~6】エポキシ樹脂粉末と表3に示す各種のX線遮蔽物質を十分混合した後、φ20×3の形状にプレス圧5トン/㎡で成形し、200℃で30分間硬化させ、実施例1と同様の方法で鉛当量を測定した。なお

実施例、比較例で配合組成が100%に満たない場合はX線遮蔽効果のほとんどない無機添加物としてタルクを添加した。

【0026】

【表3】

項目	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	比較例 4	比較例 5	比較例 6
(配合組成)	(wt%)							
エポキシ樹脂	5	10	5	6	10	10	10	10
金属 Bi 粉	0	5	0	5	0	11	0	0
Bi ₂ O ₃	12	0	10	0	16	0	0	0
W 粉	0	10	0	0	0	0	14	0
Sb ₂ O ₃	0	0	65	0	0	0	0	0
Sn 粉	0	0	0	55	0	0	0	21
BaSO ₄	83	75	20	34	0	0	0	0
タルク	0	0	0	0	74	79	76	69
鉛当量(mm) (0.4mm換算)	0.048	0.050	0.076	0.098	0.015	0.012	0.011	0.013
0.05mmPb 相当 シート厚さ(μm)	0.42	0.40	0.26	0.20	1.31	1.69	1.87	1.57

【0027】表1～表3に示したように、実施例1～18の配合で0.05mmPb相当のシートを作成した場合いずれも1.5mm以内で作成可能であり、実用的な範囲である。また複合配合した実施例6～13ではビスマス又はタングステンの単独配合に比べて比重が小さく、軽量化されている。それに対して比較例の配合で0.05mmPb相当のシートを作成した場合、比較例1の鉛を配合した場合を除き、1.5mm以上となり実用的でない。

【0028】

【実施例19】塩化ビニル樹脂10%、脂肪酸系可塑剤9%、ステアリン酸系安定剤1%、タングステン粉80%を十分混合してペースト状として塩化ビニル樹脂のシートに1から100までのナンバーを印字、加熱、冷却によりシート上にナンバーを形成した。実施例1に示した同様の方法でX線遮蔽性の評価を行った。その結果0.20mmのナンバー厚さの場合、鉛粉を使用した場合と同様の明瞭なナンバー像が得られた。

【0029】

【実施例20】アクリル樹脂20%、酸化ビスマス80%を酢酸エチルを溶剤として十分混合してペースト状としてPET樹脂シートに印刷、加熱硬化して0.2mmの厚さのナンバーシートを作成した。実施例19と同様の評価を行った。鉛粉を使用した場合と同様の明瞭なナンバー像が得られた。

【0030】以下に本発明の好ましい実施態様について列挙する。ただし本発明をこれらに限定するものではない。

(1) ビスマス又はビスマス化合物、タングステン又は

タングステン化合物のうち少なくとも1種を15%～95%含むことを特徴とする複合材料。

(2) ビスマス又はビスマス化合物、タングステン又はタングステン化合物のうち少なくとも1種を15%～95%、塩化ビニル樹脂、EVA樹脂、オレフィン樹脂に含むことを特徴とする複合材料。

(3) ビスマス又はビスマス化合物、タングステン又はタングステン化合物のうち少なくとも1種を5～95%、バリウム化合物、アンチモン化合物、錫又は錫化合物のうち少なくとも1種を10～90%複合して含むことを特徴とする複合材料。

(4) ビスマス又はビスマス化合物、タングステン又はタングステン化合物のうち少なくとも1種とバリウム化合物、アンチモン化合物、錫又は錫化合物のうち少なくとも1種を合計して20%～95%を塩化ビニル樹脂、EVA樹脂、オレフィン樹脂に複合して含むことを特徴とする複合材料。

(5) 上記(2)、(4)において塩化ビニル樹脂に含まれる可塑剤がポリエステル系、脂肪酸エステル系、フタル酸ジイソノニル(DINP)であることを特徴とする複合材料

(6) 上記(1)、(2)、(3)又は(4)の複合材料を使用した医療用のX線を遮蔽するために用いられる歯科用X線フィルム包装材料。

(7) 上記(1)、(2)、(3)又は(4)の複合材料を使用した医療用のX線を遮蔽するために用いられる防護材料を識別するために用いられる識別用ナンバーシール。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

FI

(参考)

C08L 27/06

C08L 27/06

31/04

31/04

Z

101/00

101/00

G03C 3/00

G03C 3/00

510X

560

560F

(6) 開2001-83288 (P2001-83288A)

566

566M

Fターム(参考) 3E067 AA12 AB99 AC01 BA01A
BB14A BB22A BC04A CA14
FA01 GD10
4F071 AA15X AA24 AA28X AB06
AB18 AE22 AF53 AH04
4J002 BB061 BD041 DA116 DD077
DE096 DE097 DE127 DE187
DF036 DG047 FD206 GB00
GG02